

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-298060

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/42		H 0 1 M	4/42
B 2 2 F	1/00		B 2 2 F	1/00
	9/08			9/08
				R
				A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-132739	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成8年(1996)4月30日	(72)発明者	永田 秀樹 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	一箭 健治 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	斎藤 和也 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 アトマイズして製造された亜鉛粉の表面を改質することにより得られる、低廉で流動性がよく、セルにゲル充填の際の注入ノズルの詰まりが防止でき、計量性に優れたアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法の提供。

【構成】 純度99.995%以上の熔融亜鉛に添加成分を所定の含有量になるように添加した溶湯からアトマイズ法により圧縮空気を用いて粉体化し、得られた亜鉛合金粉末を100~200メッシュに分級した後、この粉末にステアリン酸をイソプロピルアルコール1重量部当たり0.0005~0.1重量部溶解させたイソプロピルアルコールを亜鉛合金粉末100重量部に対して1.0重量部添加混合した後乾燥して粉末表面にステアリン酸を付着させた亜鉛合金粉末は流動性が優れており、JIS Z 2502による流動度が33~40秒/50gである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 精製した熔融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該亜鉛合金粉末100重量部に対してステアリン酸0.0005～0.1重量部を用いて表面処理されてなることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項2】 前記亜鉛合金粉末がAl、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上を添加して合金化されている請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項3】 前記合金化成分の含有量がAl0.001～0.01重量%、Bi0.001～0.05重量%、In0.01～0.1重量%およびPb0.01～1.0重量%である請求項2記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項4】 精製した熔融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズ法により粉体化するアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法において、有機溶剤にステアリン酸を溶解した溶液を亜鉛合金粉末に添加混合した後、加熱あるいは減圧下で有機溶剤を揮発、乾燥することにより該亜鉛合金粉末の表面にステアリン酸を付着させることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電池の負極剤（負極活物質）となる亜鉛合金粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ乾電池等電池の負極剤としては亜鉛または亜鉛合金粉末が用いられている。亜鉛は水素過電圧が高いことや価格が比較的低廉であることから好んで負極剤として用いられている。

【0003】この亜鉛合金粉末は電解液およびゲル化剤と混合しゲル状亜鉛負極剤とした後、単3型、単4型等のセルに注入し、アルカリ乾電池として組み込むが、流動性の劣る亜鉛合金粉末を使用した場合、計量性が劣ったり、特に、ボタン電池等の小型のセルにゲルを注入する場合に注入ノズルが閉塞したりする問題があった。

【0004】亜鉛粉の流動性は粒子の形状に影響され、球状に近いものほど流動性が良いことが知られている。しかし、亜鉛溶湯に高圧ガスを噴射して粉化させるいわゆるアトマイズ法において製造される亜鉛粉の粒子の形状は、アトマイズの際に生成する粒子表面の酸化皮膜が液滴の粘性を大きくするため、球状とはならず紡錘状もしくは涙状のものとなり易い。そのため、こうした粒子形状の亜鉛粉を使用したゲル状亜鉛負極剤は、粒子同士が絡み合っ

【0005】そこで、流動性の良い亜鉛粉を得るため、粒子を球状化させる方法が種々提案されている。ところで、亜鉛粉の粒子形状は雰囲気および噴射ガス中の酸素濃度に影響され、酸素濃度が小さいほど球状に近くなることが知られており、真球状の亜鉛粒子を得るために雰囲気中の酸素を8%以下とすることで、流動性の高い亜鉛粉を得る方法が提案されている（特公昭60-9081、9082）。

【0006】しかし、この方法では流動性は改善されるが、不活性ガスを使用することと、酸素濃度をコントロールするため高価な設備が必要となり、製造する亜鉛粉も高価なものとならざるを得ない。また、この粒子を使用してゲル化させた場合、ゲルの流動性の向上は図れるものの、粒子同士の接触点が減少することおよび粒子の表面積が小さくなるため反応性が乏しくなり、電池に組み込んだ場合、放電利用率が低下するという問題があった。

【0007】そこで、この球状の亜鉛粉と紡錘状もしくは涙状等の異形の粒子を混合しゲル状亜鉛負極を形成するという方法が提案されている（特開平7-254406）。

【0008】しかし、この方法ではゲルの流動性は改善されるが、2種類の亜鉛粉を均一に混合するための工程が増えることによるコストアップと混合中に混合機からの汚染の危険性という問題が発生することが十分に考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の様に、亜鉛粉末を乾電池の負極剤として組み込む際には流動性の良否が重要であり、上記のアトマイズ用の噴射ガス中の酸素濃度を低くして球状に近い亜鉛粉を得る方法も、また球状の亜鉛粉に紡錘状もしくは涙状などの亜鉛粉を混合して負極剤を形成する方法も一長一短があり、それぞれ放電利用率の低下やコストアップといった課題を抱えるものであった。

【0010】したがって本発明の目的は、アトマイズして製造された亜鉛粉の表面を改質することにより、低廉で流動性が良く、ゲル充填の際の注入ノズルの詰まりが防止され、計量性に優れたアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、亜鉛粉末の流動性が亜鉛粉の粒子形状だけでなく、亜鉛粉粒子同士の摩擦力に影響し、亜鉛粉表面にステアリン酸を付着させることで亜鉛粉粒子同士の滑り性が改善され、亜鉛粉の流動性が改善されることを見だし本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明は第1に、精製した熔融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該亜鉛合金

粉末100重量部に対してステアリン酸0.0005～0.1重量部を用いて表面処理されてなることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第2に、前記亜鉛合金粉末がAl、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上を添加して合金化されている上記第1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第3に、前記合金化成分の含有量がAl0.001～0.01重量%、Bi0.001～0.05重量%、In0.01～0.1重量%およびPb0.01～1.0重量%である上記第2に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第4に、精製した熔融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズ法により粉体化するアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法において、有機溶剤にステアリン酸を溶解した溶液を亜鉛合金粉末に添加混合した後、加熱あるいは減圧下で有機溶剤を揮発、乾燥することにより該亜鉛合金粉末の表面にステアリン酸を付着させることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法を提供するものである。

#### 【0013】

【作用】本発明では通常使用される工業用精製亜鉛を原料とし、この亜鉛を溶解し、Al、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上の合金成分を添加して亜鉛合金とする。

【0014】Alは亜鉛に合金化することにより、合金粉末粒子表面を平滑にし、反応性に関する表面積を減少させ、ガス発生を抑制する効果があり、Bi、In、Pbは合金粉末表面の水素過電圧を高めて電池として保存中の腐食によるガス発生を抑制する作用があり、これらの添加元素は、Al0.001～0.1重量%、Bi0.001～0.05重量%、In0.01～0.1重量%、Pb0.01～1.0重量%の成分範囲で含有するのが好ましく、これらの範囲を逸脱した場合は効果が小さいか十分な効果が発現しないことがある。

【0015】本発明では所定量の特定元素を混合熔融して合金化した後、アトマイズされた粉の表面にステアリン酸を付着させることで流動性が向上した亜鉛合金粉末を得ることができ、これをそのままアルカリ電池用の負極活物質として用いることができる。

【0016】亜鉛合金粉末の流動性を改善するために亜鉛合金粉末表面に付着させるステアリン酸は亜鉛合金粉末100重量部に対して0.0005～0.1重量部添加することが効果的である。

【0017】ステアリン酸を亜鉛合金粉末表面に付着させることで流動性の向上が図れるのは、以下の様に作用していると推察される。亜鉛合金粉末の流動性は粒子同士の摩擦力に寄与する割合が大きく、粒子表面の摩擦力を軽減することが流動性を向上させるポイントとなって

いる。アトマイズ法で製造された亜鉛合金粉末の表面は酸化皮膜や表面の凹凸があり、これが粒子同士の摩擦力を増加させる原因であった。

【0018】ステアリン酸は親水部としてカルボキシル基を、親油部としてアルキル基を有する直鎖型の脂肪酸である。このステアリン酸をイソプロピルアルコール等の有機溶剤に溶解させたものを亜鉛合金粉末に添加、混合後乾燥させた場合、亜鉛合金粉末表面にステアリン酸の親水部であるカルボキシル基が吸着し、外側に親油部であるアルキル基を配置する形で付着するものと思われる。したがって、粒子同士の接触点では亜鉛／アルキル基、あるいはアルキル基／アルキル基の形で接触し、このアルキル基の滑り性が高いことにより粒子同士の摩擦力が軽減され、粒子同士の滑り性が良くなり、亜鉛合金粉末の流動性が向上するものと推察される。

【0019】本発明においてステアリン酸の添加量を亜鉛合金粉末100重量部に対して0.0005～0.1重量部としたのは0.0005重量部未満では流動性の改善効果が小さいこと、0.1重量部を超える添加量では乾電池に組み込んだ場合、電池の内部抵抗が上昇するため放電性能に悪影響を及ぼすためである。

【0020】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0021】

【実施例】純度99.995%以上の熔融した金属亜鉛に各添加元素を表1に示す含有量となるように添加して溶解した。

【0022】次にこの溶解物をアトマイズ法により圧縮空気をガス源として噴霧し、粉体化して亜鉛合金粉末を作成した。

【0023】この亜鉛合金粉末を100～200メッシュに分級し、この亜鉛合金粉末にステアリン酸を所定量溶解させたイソプロピルアルコールを亜鉛合金粉末100重量部に対して1.0重量部添加し、混合した後、約60℃で加熱乾燥した。得られた亜鉛合金粉末について、JIS Z 2502の方法で流動性を評価し、結果を表1に示した。

#### 【0024】

【比較例】実施例と同様に各添加元素を表1に示す含有量となるように添加してアトマイズ法により亜鉛合金粉末を作成し、100～200メッシュに分級したのについて未処理のまま実施例と同様に流動性を評価した。測定結果を表1に示す。

#### 【0025】

#### 【表1】

	試験 番号	組 成 (ppm)					ステアリン酸	流動度 (秒/50g)
		A l	B i	I n	P b	Z n	添加量 (重量部)	
実 施 例	1	30	120	500	—	残部	0.0005	40
	2	30	120	500	—	残部	0.0010	38
	3	30	120	500	—	残部	0.0050	36
	4	30	120	500	—	残部	0.0100	34
	5	30	120	500	—	残部	0.0200	33
	6	30	120	500	—	残部	0.0500	35
	7	30	300	500	—	残部	0.1000	36
	8	—	500	500	500	残部	0.0200	35
	9	—	500	1000	1000	残部	0.0500	36
	10	—	—	500	2000	残部	0.0200	34
	11	—	—	—	3000	残部	0.0500	35
比 較 例	12	30	120	500	—	残部	無添加	56
	13	30	300	500	—	残部	無添加	66
	14	—	500	1000	1000	残部	無添加	60
	15	—	—	500	2000	残部	無添加	63
	16	—	—	—	3000	残部	無添加	56

表1の結果から分かるように、亜鉛合金粉末100重量部に対して0.0005～0.1重量部のステアリン酸を亜鉛合金粉表面に付着させた亜鉛合金粉末の流動度は33～40秒/50gの範囲であるのに対し、未処理の亜鉛合金粉末は流動性が悪く、流動度は56～66秒/50gである。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によ

れば、雰囲気中の酸素濃度を制御することなく圧縮空気を噴射するアトマイズ法で得られた亜鉛合金粉末を簡便な手段で亜鉛粉表面の滑り性を改善し、流動性の良い亜鉛合金粉末が得られるので、これをアルカリ電池用の負極活物質として用いれば小型乾電池の組み込み工程でのノズルの閉塞や計量性の問題が解消され、電池組み込み工程における作業性を大幅に向上できる。